

DOCKET NO.: 220355US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Klaus Joachim MUELLER-ENGEL et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/09630

INTERNATIONAL FILING DATE: October 2, 2000

FOR: CHEMICAL AND/OR PHYSICAL TREATMENT OF MIXTURES WHICH CONTAIN AT LEAST ONE CHEMICAL COMPOUND HAVING AT LEAST ONE ETHYLENICALLY

UNSATURATED GROUP

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY Germany APPLICATION NO

DAY/MONTH/YEAR

ermany 199 47 868.6 05 October 199

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/09630. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

William E. Beaumont

Registration Number 30,993

Norman F. Oblon Attorney of Record Registration No. 24,618 Surinder Sachar Registration No. 34,423

22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND





REC'D 07 NOV. 2000 PCT **WIPO**

EP0019630

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

199 47 868.6

Anmeldetag:

5. Oktober 1999

Anmelder/Inhaber:

BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten

IPC:

C 07D, C 07 B, C 09 K



Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. September 2000

Deutsches Patent und Markenamt Der Präsident

ím Áuftrag <



Patentansprüche

 Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß es im Beisein von wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formeln (I), (II)

10

$$R^{5} - CH - CH_{2} - COO - N - O \bullet$$

COOX

 $R^{3} - R^{4}$

(I),

20

$$R^{5}$$
— CH — CH_{2} — $COOX$
 C
 O
 O
 R^{1}
 R^{2}
 R^{4}
 R^{4}
 O
 O

mit X = H, ein Alkalimetall und/oder Ammonium, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 = unabhängig voneinander C_1 - bis C_4 -Alkyl und R^5 = C_8 - bis C_{30} -Alkyl,

durchgeführt wird.

35

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, ein Ester der Acrylsäure und/oder ein Ester der Methacrylsäure ist.

45 590/99 Mr/bw 04.10.1999

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gemisch ein (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende organische Flüssigkeit als Bestandteile enthaltendes Gemisch ist.

5

- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gemisch zu \geq 95 Gew.-% aus (Meth) acrylsäure besteht.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Rektifikations-, Extraktions- oder Absorptionsverfahren handelt.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-22 zeichnet, daß R^1 , R^2 , R^3 und R^4 entweder alle Methyl und/oder alle Ethyl sind.
 - 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß X = H ist.

20

- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur von 100 bis 200°C durchgeführt wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Druck \leq 100 mbar durchgeführt wird.
- 10. Gemisch, das wenigstens eine chemische Verbindung mit wenig-30 stens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formeln (I), (II)



$$R^5$$
 — CH — CH_2 — COO — N — $O \bullet$ (I), $COOX$ R^3 R^4

mit X = H, ein Alkalimetall und/oder Ammonium, 15 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 = unabhängig voneinander C_1 - bis C_4 -Alkyl und R^5 = C_8 - bis C_{30} -Alkyl,

enthält.

- 20 11. Gemisch nach Anspruch 10, bei dem die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, Ester der Acrylsäure und Ester der Methacrylsäure.
 - 12. Gemisch nach Anspruch 10 oder 11, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 entweder alle Methyl und/oder alle Ethyl sind.

30

25

35

Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der chemischen und/ oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine 10 chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten.

Chemische Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten (Monomere) sind allgemein bekannt und 15 bilden wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymerisaten (z.B. durch radikalische Polymerisation), die u.a. als Klebstoffe oder als Bindemittel Verwendung finden.

Im Rahmen der Herstellung von Monomeren wie z. B. (Meth)acryl-20 säure ("Meth)acryl-" wird in dieser Schrift verkürzend für "Acryl- oder Methacryl-" verwendet), Ester der (Meth)acrylsäure, Nitrile der (Meth)acrylsäure oder Styrol ist es in an sich bekannter Weise immer wieder erforderlich, Gemische, die wenigstens ein Monomer enthalten, chemischen und/oder physikalischen Behand-25 lungen zu unterwerfen.

Beispielhaft genannt sei die Veresterung von (Meth)acrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkanolen (vgl. z. B. EP-A 463 434) oder die rektifikative Behandlung von (Meth)acrylsäure enthaltenden 30 Gemischen (vgl. z. B. DE-A 19 810 962 oder EP-A 648 732).

Nachteilig an diesen bekannten Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten

- 35 Gruppe enthalten, ist, daß Monomere zur unerwünschten radikalischen Polymerisation neigen, weshalb die Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, üblicherweise im Bei-
- 40 sein von radikalischen Polymerisationsinhibitoren durchgeführt werden. Als solche radikalischen Polymerisationsinhibitoren sind z. B. Nitroxyl-Radikale (Verbindungen die wenigstens eine >N-O●-Gruppe aufweisen) bekannt (vgl. z. B. WO 9 921 893 und US-A 4 670 131).

Aber auch bei Mitverwendung von radikalischen Polymerisationsinhibitoren läßt sich eine unerwünschte radikalische Polymerisation von Monomeren häufig nicht ausschließen, weshalb bei Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von

5 Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ehtylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, neben
Polymerisationsinhibitoren häufig noch Substanzen zugesetzt werden, die in unerwünschter Weise gebildetes Polymerisat in Schwebe
halten, d. h., eine Ausbildung von Polymerisatablagerungen auf

10 z. B. Behälterwänden, Kolonnenböden oder Verdampferoberflächen
verhindern sollen. Derartige Substanzen werden als Antifoulingmittel bezeichnet (vgl. z. B. US-A 3 271 296).

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand vor diesem Hinter15 grund darin, Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung
mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten,
zur Verfügung zu stellen, die im Beisein von Substanzen durchgeführt werden, die einerseits hervorragende radikalische

20 Polymerisationsinhibitoren und anderesseits hervorragende Antifoulingmittel bilden.

Demgemäß wurde ein Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische
Verbindung mit wenigstens einer ethydenisch ungesättigten Gruppe
enthalten, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es im
Beisein von wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formeln
(I), (II)

30

35

$$R^5$$
 — CH — CH_2 — COO — COO — $COOX$ CO

mit X = H, ein Alkalimetall und/oder Ammonium 15 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 = unabhängig voneinander C_1 - bis C_4 -Alkyl und R^5 = C_8 - bis C_{30} -Alkyl,

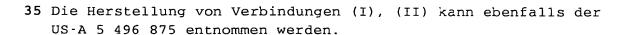
durchgeführt wird.

20

Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II) sind z. B aus der US-A 5 496 875 bekannt und werden dort als Zwischenprodukte zur Herstellung von Licht- und Hitzestabilisatoren von Polymerisaten empfohlen.

25

Als Alkalimetall X kommen erfindungsgemäß insbesondere Na und K in Betracht. Die Reste R¹, R², R³ und R⁴ können unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeuten. Erfindungsgemäß geeignet sind demnach auch Verbindungen (I), (II), in denen alle Reste R¹, R², R³ und R⁴ Methyl oder in denen alle Reste R¹, R², R³ und R⁴ Ethyl sind. R⁵ kann unter anderem C₁₅- bis C₂₅-Alykl oder C₁₇- bis C₂₂-Alykl bedeuten.



Zur Herstellung der Verbindungen

bzw.

5

$$H_3C$$
 CH_3
 R^5
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

lschaft

können z. B. die entsprechenden Alkylbernsteinsäureanhydride bei 10 Temperaturen von 60 bis 120°C mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl (HTEMPO) umgesetzt werden. In der Regel wird man dazu das Molverhältnis von Anhydrid: N-oxyl zu 0,8 bis 1,5 : 1 wählen. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittel durch. Als solche geeigneten Lösungsmittel kommen beispielsweise in Betracht aromatische und/oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol und Cyclohexan, aber auch Diphenylether, Dialkylphthalate, Dialkylacetamide und N-Alkylpyr-

rolidone. Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 0,1 - 5 Stunden. Mit Vorteil erfolgt die Synthese unter wasserfreien Bedingungen. 20 Als Alkylbernsteinsäureanhydride können z.B. Verbindungen wie

Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid (z. B. GP 103 der Fa. CONDEA), n-Alkenylbernsteinsäureanhydrid mit einer zahlenmittleren Molmasse (Mn) von ca. 520 (z. B. GP 104 der Fa. CONDEA), Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid mit Mn ca. 850 (z. B. GP 105 der Fa. CONDEA) oder Mn ca. 1400 (z. B. GP 106 der Fa. CONDEA) verwendet werden.

Mögliche, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufwei30 sende Verbindungen können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens z. B. Styrol, Butadien, Ethylen, Vinylether, Vinylester,
Acrylsäure, Methacrylsäure, Alkylester (insbesondere C₁- bis
C₈-Alkyl) der Acrylsäure und Methacrylsäure, Methacrylnitril,
Acrylnitril oder N-Vinylpyrrolidon sein.

Bezogen auf die Menge der im erfindungsgemäß zu behandelnden Gemisch enthaltenen Monomeren werden die erfindungsgemäß mitzuverwendenden Verbindungen I, II in der Regel in Mengen von 50 bis 1000 gew.ppm eingesetzt. Selbstverständlich kann die Einsatzmenge in entsprechender Weise bezogen aber auch bis zu 2000 oder bis zu 3000 gew.ppm und mehr betragen. Selbstredend kann die Einsatzmenge in geeigneten Fällen aber auch weniger als 50 gew.ppm betragen.

Vorzugsweise wird man die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen (I), (II) so wählen, daß sie in der benötigten Einsatzmenge im erfindungsgemäß zu behandelnden Gemisch löslich sind.

5

In der Regel wird man erfindungsgemäß Gemische aus Verbindungen I und II verwenden.

Selbstverständlich können die Verbindungen I und II in den

10 erfindungsgemäßen Verfahren auch im Gemisch mit anderen, bekannten, Polymerisationsinhibitoren und/oder Antifoulingmitteln zum Einsatz kommen. Als solche kommen u.a. in Betracht: Luft, Hydrochinon, Hydrochinonmonoethylether (MEHQ), Paranitrosophenol, Paramethoxyphenol, Phenothiazin (PTZ), Phenylendiamine,

15 4-Hydroyxy-2,2,6-6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl (HTEMPO), organische Sulfonsäuren (z.B. die in der EP-A 648 732 veröffent-lichten), Tenside (z.B. die in der DE-A 19810962 erwähnten) sowie alle in der WO 9921893 genannten Polymerisationsinhibitoren.

20 Günstige Kombinationen sind z.B.

- a) Verbindungen I, II / PTZ;
- b) Verbindungen I, II / PTZ / MEHQ;
- c) Verbindungen I, II / PTZ / MEHQ / HTEMPO;
- 25 d) Verbindungen I, II / MEHQ / HTEMPO;
 - e) Verbindungen I, II / MEHQ;
 - f) Verbindungen I, II / MEHQ / HTEMPO.

Bei der erfindungsgemäßen chemischen Behandlung kann es sich z.B.

30 um eine an sich bekannte chemische Umsetzung eines Monomeren unter Erhalt der wenigstens einen ehtylenisch ungesättigten Gruppe handeln. Als Beispiel wurde bereits die Veresterung von z.B. (Meth)acrylsäure mit Alkanolen genannt. Bei der erfindungsgemäßen physikalischen Behandlung kann es sich zum Beispiel um 35 Extraktionsverfahren, Destillationsverfahren, Rektifikationsverfahren, Absorptionsverfahren oder Kristallisationsverfahren handeln.

Dabei kann es sich bei den erfindungsgemäß zu behandelnden 40 Gemischen z.B. um reine Monomerengemische aber auch um Gemische aus Monomeren und von Monomeren verschiedenen Substanzen handeln. In der Regel beträgt der Gewichtsanteil der Monomeren an den erfindungsgemäß zu behandelnden Gemischen wenigstens 5 Gew.-%, oder wenigstens 10 Gew.-%, oder wenigstens 15 Gew.-% bzw.

45 25 Gew. -% oder 40 Gew. -%.

Insbesondere kann das erfindungsgemäß zu behandelnde Gemisch zu \geq 95 Gew.-% aus (Meth)acrylsäure bestehen.

Unter anderem eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur 5 rektifikativen Abtrennung von (Meth) acrylsäure aus einem (Meth) acrylsäure und eine höher als (Meth) acrylsäure siedende organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile enthaltenden Gemisch, wie es in der DE-A 19810962 beschrieben ist. Dabei können die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen I, II an 10 allen Stellen der rektifikativen Abtrennung zugeführt werden, an denen die WO 9921893 einen Tensidzusatz empfiehlt. Bei Bedarf können sie gemeinsam mit Tensiden angewendet werden. Häufig wird man die Verbindungen I, II in (Meth)acrylsäure gelöst zusetzen. Darüber hinaus eignet sich die erfindungsgemäße Verfahrensweise 15 auch bei den Verfahren der destillativen Reinigung von Roh-(Meth)acrylsäure, wie sie in der EP-A 648 732 beschrieben sind. Dabei können die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen I, II alternativ oder gemeinsam mit den in der EP-A 648 732 verwendeten Polymerisationsinhibitoren und Sulfon-

Beispiele

20 säuren verwendet werden.

a) Jeweils 1 g einer mit 300 gew.ppm Phenothiazin stabilisierten Roh-Acrylsäure, die durch katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein gemäß Beispiel B1 der DE-A 4 302 991 und anschließende Aufarbeitung des Reaktionsgasgemisches gemäß Beispiel B1 der DE-A 2 136 396 erhalten worden war, wurde luftgesättigt mit verschiedenen Mengen verschiedener Polymerisationsinhibitoren und/oder Antifoulingmittel in einem Probenröhrchen vermischt.

Anschließend wurden jeweils 5 mg Azobisisobutyronitril (radikalischer Polymerisationsinitiator) zugegeben und die Proben offen im Wasserbad bei 60°C temperiert.

35

Dann wurde die Zeitdauer ermittelt, die verging, bis die Probe zu polymerisieren begann (Detektor: die frei werdende Polymerisationswärme). Die in Abhängigkeit vom zugesetzten Polymerisationsinhibitor und/oder Antifoulingmittel erhaltenen Zeiten zeigt die nachfolgende Tabelle 1. Die Mengenangaben beziehen sich auf die Gesamtmenge des Gemischs. Bei Verzicht auf jeglichen zusätzlichen Inhibitor- und/oder Antifoulingzusatz (d.h., bei alleiniger Verwendung der Ausgangs-Roh-Acrylsäure) betrug die Zeitdauer 19 min.

Tabelle 1

40

45

	Zugesetztes Mittel	Zeit (min)
5	300 gew.ppm GP 103 (von CONDEA)	19
	600 gew.ppm GP 104 (von CONDEA)	20
	300 gew.ppm HTEMPO	25
	300 gew.ppm GP 103 (von CONDEA) und 300 gew.ppm HTEMPO	24
10	600 gew.ppm des Umsetzungsproduktes von GP 103 (von CONDEA) mit HTEMPO	24

Bemerkenswerterweise wird die die radikalische Polymerisation inhibierende Wirkung von HTEMPO durch die chemische Anbindung von 15 GP 103 nicht beeinträchtigt.

In eine kontinuierlich zu betreibende Rektifikationseinheit b) aus Glas, deren Verdampfer ein Konvektionsumlaufverdampfer war, der mittels einer metallischen, elektrisch beheizbaren 20 Kerze beheizt wurde, wurden über den Verdampfer kontinuierlich 137 g/h einer Roh-Acrylsäure zugeführt, die durch katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein gemäß Beispiel B1 der DE-A 4 302 991 und anschließende Aufarbeitung der Reaktionsgase gemäß Beispiel B1 der DE-A 2 136 396 erhalten worden 25 war und der vor der Zufuhr in den Verdampfer 1100 gew.ppm Aminoguanidinhydrogencarbonat (als Aldehydfänger) und die zu testenden Polymerisationsinhibitoren und/oder Anitfoulingmittel (vgl. Tabelle 2) zugesetzt wurden. Die Temperatur im Kreisdampfer betrug 78°C, der Druck am Kopf der Kolonne lag 30 bei 100 mbar. Die Kolonne war 1,5 m lang und mit Raschigringen (5 mm, Glas) gefüllt.

Das über die Kolonne ausgeschleuste Gemisch aus in der RohAcrylsäure enthaltenen Leichtsiedern wie Essigsäure und Wasser sowie geringen Mengen an Acrylsäure wurde kondensiert.
25 g/h des Kondensats wurden ausgeschleust und der Rest als
Rücklauf am Kolonnenkopf wieder zugeführt. Zur Stabilisierung
der Kolonne wurde an deren Kopf eine Lösung von 5000 gew.ppm
Phenothiazin in reiner Acrylsäure aufgegeben (20 ml/h). Das
von den Leichtsiedern weitgehend befreite Sumpfprodukt wurde
standgeregelt aus dem Verdampfer entfernt. Während der
Rektifikation trat auf der Heizkerze Belagsbildung auf, deren
Menge in Abhängigkeit vom zu testenden Polymerisationsinhibitor und/oder Antifoulingmittel nach einer Betriebsdauer
von jeweils 40 h ausgewogen wurde. Die erhaltenen Ergebnisse
zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2

	Zugesetztes Mittel	Belagsbildung
5	100 gew.ppm HTEMPO	7,7 g
	100 gew.ppm HTEMPO und 100 gew.ppm GP 103 (von CONDEA)	4,2 g
	200 gew.ppm des Umsetzungsproduktes von GP 103 (von CONDEA) mit HTEMPO	1,4 g
10	400 gew.ppm des Umsetzungsproduktes von GP 104 (von CONDEA) mit HTEMPO	1,1 g
	600 gew.ppm des Umsetzungsproduktes von GP 105 (von CONDEA) mit HTEMPO	1,2 g

15 Bemerkenswerterweise wirken die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen I, II nicht nur in hervorragender Weise als Polymerisationsinhibitoren, sondern auch als ausgezeichnete Antifoulingmittel.

Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten

Zusammenfassung

Die chemische und/oder physikalische Behandlung von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomere ent10 haltenden Gemischen im Beisein der Umsetzungsprodukte von Alkylbernsteinsäureanhydriden und eine Hydroxygruppe aufweisenden stabilen N-Oxyl-Radikalen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)